

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-153601

(43)Date of publication of application : 01.07.1991

(51)Int.Cl.

A01N 37/10

A01N 25/10

C08L101/00

C09K 3/00

E04B 1/72

(21)Application number : 01-291483

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1989

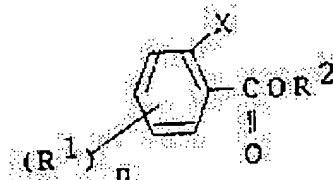
(72)Inventor : ONOGAKI KIMIHO
ONISHI AKIYOSHI
MORI TAKASHI

(54) MITEPROOF THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition good in hue, weatherability and heat deterioration resistance, high in safety, effective when processed and formed into clothes, etc., by incorporating a thermoplastic resin with, as active ingredients, a specific compound and hindered amine-based light stabilizer at each specified proportion.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin with (B) 0.1-10 pts.wt. of a compound of the formula (n R¹ are same or different groups selected from hydroxyl group and 1-9C hydrocarbon groups; R² is H or 1-30C hydrocarbon group; where the hydrocarbon groups for both R¹ and R² may contain hetero atoms; X is H or hydroxyl group; n is 0-4) (pref. p-t-butylphenylsalicylate or p-t-octylphenylsalicylate) and (C) 0.001-1 pt.wt. of a hindered amine-based light stabilizer ≥ 500 in molecular weight, e.g. a polycondensate of dimethyl succinate and 1-(2-hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平3-153601

⑬ Int. Cl.⁵

A 01 N 37/10
25/10
C 08 L 101/00
C 09 K 3/00
E 04 B 1/72

識別記号

KAS
104

庁内整理番号

8930-4H
6742-4H
8016-4J
9049-4H
2118-2E

⑭ 公開 平成3年(1991)7月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-291483

⑰ 出 願 平1(1989)11月9日

⑱ 発 明 者 小 瀬 垣 公 穂 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑱ 発 明 者 大 西 章 義 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑱ 発 明 者 森 隆 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

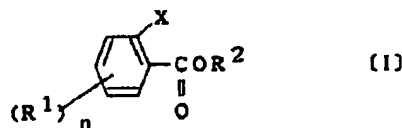
は水酸基である。nは0～4の整数を表わす。)

1. 発明の名称

抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂100重量部と、下記式(1)で表わされる化合物0.1～10重量部と、分子量500以上のヒンダードアミン系光安定剤0.001～1重量部とからなることを特徴とする、抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物。



(式中のR¹は水酸基および炭素数1～9の炭化水素基から選ばれた単一または異種の基であり、R²は水素原子または炭素数1～30の炭化水素基である。ただし、R¹およびR²の炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。Xは水素また

3. 発明の詳細な説明

〔発明の背景〕

<産業上の利用分野>

本発明は、抗ダニ性、詳しくは忌避ダニ性を有効に発揮させ、しかも、色相、耐候性、耐熱老化性に優れた安全性の高い熱可塑性樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

従来、熱可塑性樹脂は、優れた力学的特性や優れた成形性等を有していることから各々の優れた特性を利用して、広く一般に用されるようになり、今日では我々が生活する上でなくてはならない材料となっている。

具体的には、これら熱可塑性樹脂は、衣類や住宅用品、例えば、畳、ジュタン、カーペット、毛布などに成形加工されて、快適な現代生活を営むのに必須のものとなっている。

しかしながら、近年、住宅にも冷暖房が整備さ

れるようになり、快適な生活空間を作っている反面、ダニが繁殖し易い状態も作り出されている。従って、冬期においてもダニの発生が問題となり、種々のダニ対策が実施されている。

しかし、このようなダニは、住宅や病院等の床面、特に畳、ジュタン、カーペット、衣類、毛布などの様々な場所に住みついて生育することから住宅全体を不衛生なものにし、また、子供のゼンソクを引き起す原因の一つとして嫌われている。

従って、ダニのいない住宅環境を作り出すことは、我々が生活する上で衛生上極めて重要なことである。

従来、ダニを駆除するために用いられる殺ダニ剤としては、ピレスロイド系、有機リン系、カーバメート系などの化合物を用いた薬剤が知られており、これら薬剤をスプレー等の手法で散布し、使用している。しかし、これらの薬剤は毒性が強く安全性の点において問題があったり、また効果も一時的なものであった。

特開昭 61-87603号公報には、サリチル

酸ベンジルまたはフェネチルベンゾエートをポリプロピレンやアクリル樹脂に含有させてカーペットのバイルや一次基布に成形したダニ防除材が提案されている。

<発明が解決しようとする課題>

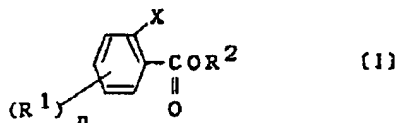
しかし、このサリチル酸ベンジルまたはフェネチルベンゾエートのみを含有したポリプロピレンやアクリル樹脂を用いた該提案のものは、殺ダニ特性の効果であり忌避ダニ性については定かでない。また、忌避ダニ性についても効果的な方法とは言えない。

〔発明の概要〕

<要旨>

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定な化合物と特定な光安定剤を組み合わせて特定量熱可塑性樹脂に配合させた組成物は、耐候性が顕著に向上したものとなると共に、色相、耐熱老化性も良好であり、忌避ダニ性を発揮させることができるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明による抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂100重量部と、下記式〔I〕で表わされる化合物0.1～10重量部と、分子量500以上のヒンダードアミン系光安定剤0.001～1重量部とからなることを特徴とするものである。



(式中の R^1 は水酸基および炭素数1～9の炭化水素基から選ばれた単一または異種の基であり、 R^2 は水素原子または炭素数1～30の炭化水素基である。ただし、 R^1 および R^2 の炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。 X は水素または水酸基である。 n は0～4の整数を表わす。)

<効果>

本発明の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物は、特定な化合物と特定な光安定剤とを包含させることによって、危険性が少なく、長きにわたって忌避ダ

ニ性を保持することができ、しかも、耐候性、色相、耐熱老化性に優れたものであることから、各種住宅用品等に成形加工して使用すればダニの発生のない健康で快適な生活を営むことができる。

〔発明の具体的説明〕

〔I〕抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物

(1) 構成成分

(a) 熱可塑性樹脂

本発明の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物において用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、等のポリオレフィン樹脂類、ポリスチレン、アクリルニトリル・スチレン(AS)樹脂；アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)樹脂、ポリフェニレンエーテル(PPO)樹脂、ポリアクリロニトリル、フッ素樹脂、ポリメタクリルスチレン、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、

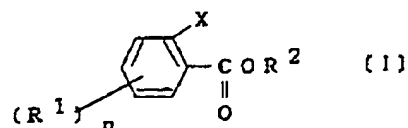
ヒドロキシ安息香酸ポリエステルなどを挙げることができる。

これら熱可塑性樹脂の中で好ましいものは、ポリオレフィン樹脂であって、具体的には、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム及びブロック共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、ポリ・4-メチルペンテン・1などであり、最も好ましくは、プロピレン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム及びブロック共重合体である。これら樹脂のメルトフローレート (MFR) (JIS K7210、230℃、2.16kg) は0.1~100g/10分のものが好ましく、特に0.5~80g/10分が成形性が良好で好ましい。

(b) 化合物

本発明の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物において、下記式〔1〕の化合物を配合することが重要

である。



(式中の R^1 は水酸基および炭素数1~9の炭化水素基から選ばれた単一または異種の基であり、 R^2 は水素原子または炭素数1~30の炭化水素基である。ただし、 R^1 および R^2 の炭化水素基はヘテロ原子を含んでいてもよい。 X は水素または水酸基である。 n は0~4の整数を表わす。)

上記化合物を具体的に示せば安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、フェネチルベンゾエート、サリチル酸、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、サリチル酸フェニル、サリチル酸ベンジル、p-t-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどを挙げることができる。これらの中で好ましい化合物は、サリチル酸エステル類の化合物であり、さらに好ましくは、p-t-ブチ

ルフェニルサリシレート、p-t-オクチルフェニルサリシレートである。

このような化合物の添加量は、前記熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部、最も好ましくは0.3~3重量部、である。上記範囲未満では抗ダニ性、耐候性が不十分であり、上記範囲を超えると、不経済であるのみならず、ブリード等の問題を生じて好ましくない。

(c) ヒンダードアミン系光安定剤

本発明の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物において、分子量500以上、好ましくは700以上のヒンダードアミン系光安定剤を配合することが重要である。

具体的には、以下に示すヒンダードアミン系光安定剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物

(2) ポリ[[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]

(3) 2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸のビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)エステル

(4) テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート

(5) ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

(6) N, N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジプロモエタンとの重縮合物

(7) ポリ[2-N, N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチ

レンジアミン・4・(N-モルホリノ)シムトリ
アジン]

(8) 1, 1' - (1, 2-エタンジイル) -
ビス(3, 3, 5, 5-テトラメチルピペラジノ
ン)

(9) トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル
-4-ピペリジル) - ドデシル - 1, 2, 3, 4
-ブタンテトラカルボキシレート

(10) トリス(1, 2, 2, 6, 6-ペタン
メチル-4-ピペリジル) - ドデシル - 1, 2,
3, 4-ブタンテトラカルボキシレート

等が挙げられる。

これらの中で最も適した化合物は、上記(1),
(2), (4), 及び(7)の化合物である。

この(C)成分のヒンダードアミン系光安定剤
の配合量は、前記熱可塑性樹脂100重量部あた
り0.001~1重量部、好ましくは0.02~
0.5重量部である。

上記(C)成分の配合量が上記範囲未満では、
本樹脂組成物の耐熱老化性、色相が充分でなく、

ることができる。これら配合剤の中で特に帯電防
止剤を併用することは色相の向上の点で好ましい。

また、殺ダニ剤、抗ダニ剤の併用も、可能であ
り、相乗効果も期待することができる。

(2) 組成物の製造

本発明の抗ダニ性樹脂組成物は上記構成成分を
通常の方法により配合することによって製造する
ことができる。

具体的には、熱可塑性樹脂のパウダーに上記の
各成分および必要に応じて他の成分を添加して、
ヘンシェル型ミキサーなどにて攪拌混合した後、
押出機などにて熔融混練して押出し、ペレット状
の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物とする。

(3) 成形加工

その後、このペレットを射出成形、圧縮成形、
シート、ヤーン成形、フィルム成形、ブロー成形、
真空成形、紡糸、不織布成形等の成形機にて目的
とする容器や繊維などに加工するのが一般的であ
るが、上記配合成分を高濃度に配合したマスター
バッチを作り、これを成形加工時に希釈して本発

また、上記範囲を超えると不経済ばかりでなく、
変色の問題、ブリードの問題を発生し好ましくな
い。

また、分子量が500未満のものはブリード白
体の問題の外、ブリードによる表面特性の変化に
より本発明の効果を発揮させることができない。

(d) その他の配合成分

本発明の抗ダニ性熱可塑性樹脂組成物中には、
これら成分の他に、発明の効果を著しく損なわな
い範囲内で他の付加的成分を配合することができ
る。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系な
どの酸化防止剤、有機系または無機系の増粘剤、
紫外線吸収剤、ニッケル系またはベンゾエート系
等の光安定剤、アミド系またはシリコンオイル系
等の滑剤、グリセリンの脂肪酸エステル系、アミ
ン系、アミド系などの帯電防止剤、過酸化物等の
分子重量調整剤、発泡剤有機系または無機系の顔料、
分散剤、金属塩系中和剤、制酸剤、蛍光増白剤、
無機系または有機系の抗菌剤・防カビ剤、有機ま
たは無機系の充填材、吸着剤、難燃剤などを挙げ

明の抗ダニ性組成物の濃度範囲にする方法でもよ
い。

(4) 成形加工品

前記成形加工法によって得られる成形品の例と
しては、電気掃除機部品、エアコン・クーラーの
部品、車、電車等の乗物内用成形品、コンテナ、
衣類などの収納箱、押入れ内の下敷き、カーベッ
ト、ソファ、寝具、タタミ、フィルターネット
類、食品収納庫、食器収納庫、戸棚、衣類、農具
用器具部品などを挙げることができる。特に家庭
内、乗物内の成形品にすることが好適である。

特に好ましい成形品としては、収納用などの射
出成形品、シート、カーベット基布用のヤーン成
形品、カーベットなどの紡糸、不織布成形品があ
る。最も好ましいのは、射出成形品である。

(実験例)

実施例1~5および比較例1~5

MFR=9g/10分、エチレン含量5重量部
パーセントのプロピレン・エチレンブロックコポリ
マー100重量部に、下記の化合物を配合し、ヘ

ンシエルミキサーにて攪拌した後、30mmφ押出機(230℃設定)にて混練して、ペレットとした。

次いで、このペレットを射出成形機(240℃設定)にかけ、120mm×90mm×2mmの試験片を製作した。そして、この試験片を用いて、以下の評価を行なった。

その結果を第1表に示す。

<耐熱性>

射出試験片をキセノン型耐熱試験機(ブラックパネル温度63℃、降雨12分/6分サイクル)にかけ、60倍顕微鏡でのクラック発生時間を判定した。

<色相>

上記試験機にかけた試料を48時間、100時間にて取り出し、色相の変化を目視にて観察した。

目視基準を以下に示す。

- ◎ ほとんど無変化
- やや変色するが使用可能
- △ 変色あり

に、この飼料中に導入したダニ数を食塩水浮遊法で数えた。食塩水浮遊法は、ダニ導入の飼料をよく攪拌した後、その0.5gをとり出し、これをワイルドマンフラスコに入れ、20%食塩水を用いてダニを浮遊させ、この上層の水を吸引装置を付けたろ紙に移し、ろ過して、ろ紙を0.1%メチレンブルー水溶液で染色した。この操作によって、ろ紙のみが青く染まり、ダニは染まらず黄白色に浮きあがって見えるので、その全数を実体顕微鏡下で数えた。

忌避効果は同一ポリバット内の防虫検体と対照検体で各々観察されたダニ数より、次に示す式を用いて忌避率(%)を求めた。

$$\text{忌避率}(\%) = \frac{\text{対照区のダニ数} - \text{防虫処理区ダニ数}}{\text{対照区のダニ数}} \times 100$$

(実験結果)

テストは室温25℃±2℃、関係温度70～80%の範囲内で行なった。

各検体のコナヒョウヒダニに対する忌避効果を観察した結果を第1表に示す。いずれも3回の繰

× かなり変色

<耐熱老化性>

射出試験片を120℃に設定したギヤーオーブンに入れ、脆化するまでの時間を測定した。

<抗ダニ性テスト>

(検体)

9cm×12cmの2mmの射出シートを用いた。

(使用ダニ)

コナヒョウヒダニ

(実験方法)

高さ11cm、横40cm、縦30cmのポリバットの底にダニ繁殖中の粉末飼料(マウス、ラット飼育用、CE-2、日本クレア(株)製)150gを出来るだけ均一にひろげ、この上に9cm×12cmの大きさに切った検体を左右に1枚ずつ置いた。左右の検体はいずれか一方が防虫検体で他は対照検体とした。

この検体上、中央に高さ1.4cm、直径2.8cmの容器にダニの全く入っていない粉末飼料(水分15%)2.5gを入れたものを置き、1日後

返し実験を行なった結果の平均である。

ここで、忌避効果は、以下の基準によった。

- ◎: >60%
- : 60～40%
- △: 40～20%
- ×: <20%

<化合物名>

(忌避ダニ性化合物)

(A): サリチル酸フェニル

(B): p-t-ブチル-フェニルサリシレート

(C): p-オクチルフェニルサリシレート

(D): サリチル酸ベンジル

(ヒニゲードアミン系光安定剤)

(1) コハク酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンとの重縮合物、分子量: 3000以上

(2) ポリ[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][2,2,6,6-テトラ

メチル・4・ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[[2, 2, 6, 6-テトラメチル・4・ピペリジル)イミノ]]、分子量: 2500以上

(3) テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル・4・ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、分子量: 790

(4) ポリ[2-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル・4・ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン・4-(N-モルホリノ)シムトリアジン]、分子量: 1500以上

(5) LS770: 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジルセバケート、分子量=480.7

(その他の添加剤)

M329: トリス(ミックスド、モノおよびジニルフェニル)フォスファイト

IR1010: テトラキス(メチレン・3-(3', 5'-ジ・t-ブチル・4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン

CAS T: ステアリン酸カルシウム

TSS: グリセリルモノステアレート

第 1 表

		過酸化性化合物 (b)成分				ヒンダードアミン系安定剤 (c)成分					その他の添加剤 (d)成分			物 性				
		(A)	(B)	(C)	(D)	(1)	(2)	(3)	(4)	LS770	M329	CAS T	他	色 相		耐候性	耐熱 老化性	抗ダニ性 (濃度率)
														55 Hr	100Hr			
実 施 例	1	1				0.1					0.1	0.05		○	○	>1500	>500	○
	2		1				0.1				0.1	0.05		○	○	"	"	◎
	3			1		0.15					0.1	0.05		○	○	"	"	○
	4				1		0.1				0.1	0.05		○	○	"	"	○
	5		1.5					0.1			0.1	0.05		○	○	"	"	◎
	6			1					0.05		0.1	0.05		○	○	"	"	○
	7	1.5				0.15					0.1	0.05	TSS(0.5)	○-◎	○	"	"	○
	8		1				0.15				0.1	0.05	"(")	○-◎	○-◎	"	"	◎
比 較 例	1		1								0.1	0.05		×	△	1050	< 48	△
	2			1							0.1	0.05	IR1010(0.1)	×	△	400	>500	×
	3	1								0.1	0.1	0.05		△	△	>1500	96	×
	4					0.1					0.1	0.05		○	○	>1500	>500	×